

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002211

International filing date: 15 February 2005 (15.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-046422
Filing date: 23 February 2004 (23.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 07 April 2005 (07.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

18.02.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 2 月 2 3 日
Date of Application:

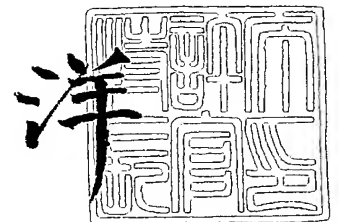
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 4 6 4 2 2
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 4 - 0 4 6 4 2 2]

出 願 人 新 日 鐵 化 学 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 3 月 2 5 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 SAP453
【提出日】 平成16年 2月23日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C07D305/06
C08G 65/18

【発明者】
【住所又は居所】 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜 4 6 - 8 0 新日鐵化学株式会社総合研究所内
【氏名】 清水 健博

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府大阪市北区中之島三丁目 2 番 4 号 新日鐵化学株式会社大阪支店内
【氏名】 大西 清高

【発明者】
【住所又は居所】 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜 4 6 - 8 0 新日鐵化学株式会社総合研究所内
【氏名】 劉 紅文

【特許出願人】
【識別番号】 000006644
【氏名又は名称】 新日鐵化学株式会社

【代理人】
【識別番号】 100082739
【弁理士】
【氏名又は名称】 成瀬 勝夫

【選任した代理人】
【識別番号】 100087343
【弁理士】
【氏名又は名称】 中村 智廣

【選任した代理人】
【識別番号】 100088203
【弁理士】
【氏名又は名称】 佐野 英一

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 011970
【納付金額】 21,000円

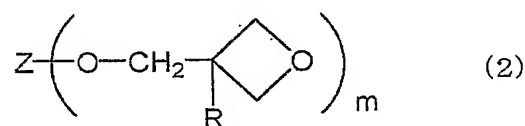
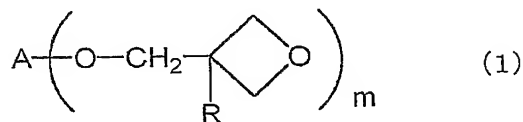
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9720598
【包括委任状番号】 9712315

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

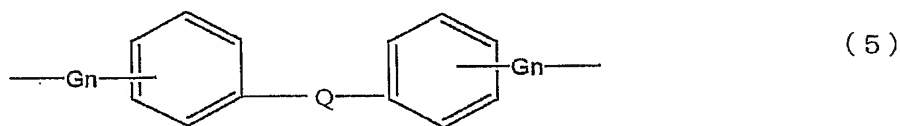
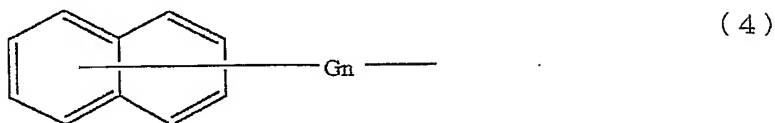
下記一般式（1）で表される芳香族環を有する 2～4 価の構造単位及び少なくとも 2 つのオキセタン環を有する化合物の芳香族環を核水素化することを特徴とする下記一般式（2）で表されるオキセタン化合物の製造方法。

【化 1】



（一般式（1）及び（2）において、 m は 2～4 の整数を示し、 R は炭素数 1～6 のアルキル基を示し、 A は下記一般式（3）～（5）で表される 2～4 価の芳香族残基を示し、 Z は A の芳香族残基が水素化されて生じる脂環族残基を示す。）

【化 2】

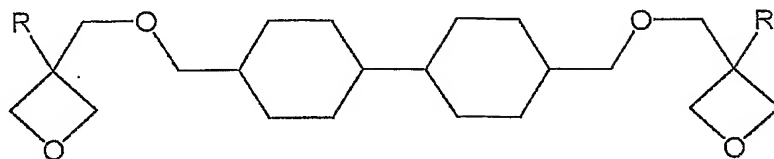


（一般式（3）及び（4）において n は独立に 2～4 の整数を示すが、一般式（5）においては n の合計は 2～4 の整数である。また、 G は単結合、メチレン基、エチレン基又はエチリデン基を示し、 Q は単結合、酸素原子、メチレン基、エチレン基、エチリデン基又はイソプロピリデン基を示す。）

【請求項 2】

一般式（2）で表されるオキセタン化合物が、下記一般式（6）で表されるオキセタン化合物である請求項 1 に記載のオキセタン化合物の製造方法。

【化 3】



(6)

(式中、Rは炭素数1～6のアルキル基である。)

【請求項 3】

核水素化を、Ni、Co、Ru、Rh、Pd、Os、Ir及びPtからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属を含有する触媒の存在下、1MPa（ゲージ圧）以上の水素ガスを存在させて、50～250℃の範囲内で行う請求項1又は2に記載のオキセタン化合物の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】脂環式オキセタン化合物の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、オキセタン環を有する脂環式化合物（以下、脂環式オキセタン化合物という）の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

【特許文献1】ドイツ特許第1021858号公報

【特許文献2】特開平6-16804号公報

【特許文献3】特開平7-53711号公報

【特許文献4】特開平7-173279号公報

【特許文献5】特開平8-85775号公報

【特許文献6】特開平8-134405号公報

【特許文献7】特開平8-245783号公報

【特許文献8】特開平11-106380号公報

【特許文献9】特開2000-336082号公報

【特許文献10】特開2001-31664号公報

【特許文献11】特開2001-31665号公報

【特許文献12】特開2001-31666号公報

【特許文献13】特開2002-80581号公報

【特許文献14】特開平9-309950号公報

【特許文献15】特開平10-212343号公報

【特許文献16】特開2000-302774号公報

【特許文献17】特開2003-55359号公報

【非特許文献1】H.Sasaki and J.V.Crivello, J.Macromol.Sci.,Part A-Pure Appl.Chem. (Marcel Dekker, Inc.)、1992年、A29(10)、P.915—930

【非特許文献2】J.V.Crivello and H.Sasaki, J.Macromol.Sci.,Part A-Pure Appl.Chem. (Marcel Dekker, Inc.)、1993年、A30(2&3)、P.189—206

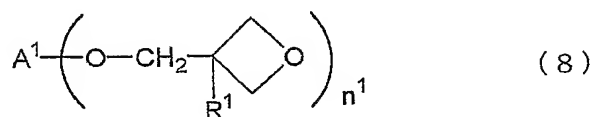
【0003】

オキセタン環を有する化合物（以下、オキセタン化合物という）は、光開始カチオン重合又は硬化が可能なモノマーとして近年注目を浴びている化合物であり、特に一分子中に二つ以上のオキセタン環を有する多官能性オキセタン化合物は高い反応性を示すことが知られている（例えば、特許文献1参照。）。

【0004】

従来報告されている多官能性オキセタン化合物としては、例えば、特許文献1には一般式（8）で表される多官能性オキセタン化合物が記載されている。

【化1】



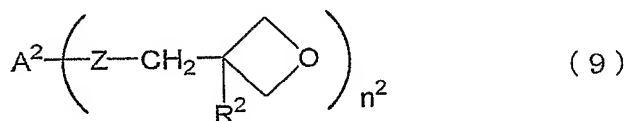
（式中、 R^1 は水素原子、炭素数1～6のアルキル基、フッ素原子、炭素数1～6のフルオロアルキル基、アリール基、アリール基、フリル基又はチエニル基である。 A^1 は、炭素数12～20の線状アルキレン基、分枝状アルキレン基、線状又は分枝状ポリ（アルキレンオキシ）基、シロキサン結合、キシリレン基及びビストリレンジイル基から成る群から

選ばれる多価基であり、Zは酸素原子又は硫黄原子であり、 n^1 は2、3又は4を示す。
)

【0005】

また、非特許文献1、非特許文献2及び特許文献2にも種々のオキセタン誘導体が開示されている。例えば、特許文献2に開示されている多官能性オキセタン化合物は、一般式(9)で表されるオキセタン環を有する芳香族化合物(以下、芳香族オキセタン化合物という)である。

【化2】



(式中、 A^2 は2又は多価の価数を有する芳香族残基であり、 n^2 は1より大きい整数を示す。)

【0006】

これらの他、特許文献3～13等にも種々の多官能性オキセタン化合物が開示されている。また、特許文献14及び特許文献15には、一連のオキセタン化合物群の一例としてシクロヘキシレン基等の環状のアルキレン基を有する多官能性オキセタン化合物が示されている。更に、そして、特許文献16には脂環式オキセタン化合物であって、1,4-シクロヘキサジメタノール誘導体及び4,8-ビス(ヒドロキシメチル)トリシクロ[5,2,1,0^{2,6}]デカン誘導体としてのオキセタン化合物が記載されているが、その製法は3-アルキル-3-ヒドロキシメチルオキセタンのスルホン酸エステルと1,4-ジシクロヘキサジメタノールのようなジオールとの反応によるものである。また、特許文献17には、オキセタン環を有するビス(ヒドロキシメチル)トリシクロ[5,2,1,0^{2,6}]デカン誘導体の製造方法が開示されている。

【0007】

しかしながら、特許文献16に記載の製造方法は、3-アルキル-3-ヒドロキシメチルオキセタンを一旦スルホン酸エステルに転化し、得られるスルホン酸エステルとジオールとを塩基の存在下で反応させ、更に減圧蒸留により単離するものであり、製造工程が煩雑なため製造コストが嵩むという問題点を有する。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

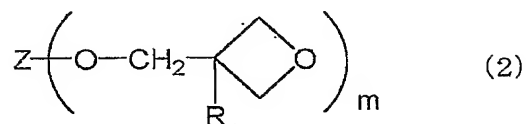
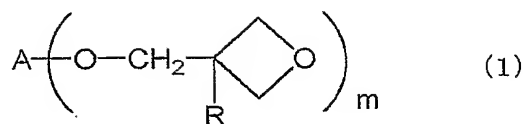
本発明は、近紫外領域の光透過性に優れるとともに、耐熱性、靱性及び密着性に優れ、硬化収縮の小さい硬化物を与え、また常温において高い反応性と適度な流動性を併せ持つ新規なカチオン重合性モノマーとして有用な脂環式オキセタン化合物を有利に製造することができる方法を提供することを目的とする。本発明の別の目的は、容易に入手可能な原料から合成できる脂環式オキセタン化合物の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

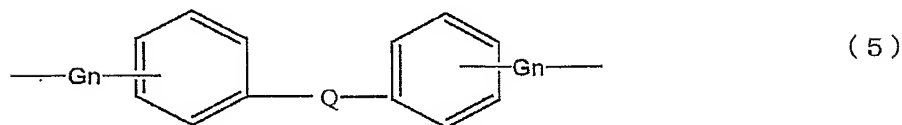
すなわち本発明は、下記一般式(1)で表される芳香族環を有する2～4価の構造単位及び少なくとも2つのオキセタン環を有する化合物の芳香族環を核水素化することの特徴とする下記一般式(2)で表されるオキセタン化合物の製造方法である。

【化3】



(一般式(1)及び(2)において、 m は2～4の整数を示し、 R は炭素数1～6のアルキル基を示し、 A は下記一般式(3)～(5)で表される2～4価の芳香族残基を示し、 Z は A の芳香族残基が水素化されて生じる脂環族残基を示す。)

【化4】

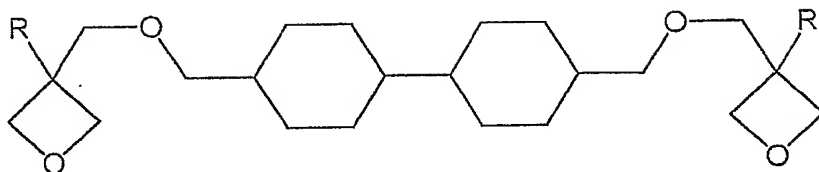


(一般式(3)及び(4)において n は独立に2～4の整数を示すが、一般式(5)においては n の合計は2～4の整数である。また、 G は単結合、メチレン基、エチレン基又はエチリデン基を示し、 Q は単結合、酸素原子、メチレン基、エチレン基、エチリデン基又はイソプロピリデン基を示す。)

【0010】

ここで、一般式(2)で表されるオキセタン化合物としては、下記一般式(6)で表されるオキセタン化合物が好ましく例示される。

【化5】



(6)

(式中、Rは炭素数1～6のアルキル基である。)

【0011】

また、本発明は、核水素化を、Ni、Co、Ru、Rh、Pd、Os、Ir及びPtからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属を含有する触媒の存在下、1MPa（ゲージ圧）以上の水素ガスを存在させて、50～250℃の範囲内で行う前記のオキセタン化合物の製造方法である。

【0012】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の製造方法で使用する出発原料は、一般式（1）で表される芳香族オキセタン化合物である。本発明の製造方法で得られる化合物は、一般式（2）で表される脂環式オキセタン化合物である

【0013】

一般式（1）及び（2）において、共通の記号は同じものを示し、mは2～4の整数を示し、Rは炭素数1～6のアルキル基を示す。好ましくは、mは2であり、Rは原料の入手が比較的容易であることからメチル基又はエチル基である。一般式（1）において、Aは一般式（3）～（5）で表される2～4価の芳香族残基を示し、一般式（2）において、Zは上記Aから生じる脂環族残基を示す。

【0014】

一般式（3）～（5）において、Gは単結合、メチレン基、エチレン基又はエチリデン基を示し、Qは単結合、酸素原子、メチレン基、エチレン基、エチリデン基又はイソプロピリデン基を示す。一般式（3）、（4）及び（5）においてn（式中にnが2つある場合は、その合計）は独立に2～4の整数を示す。一般式（5）においてはnの合計が2～4の整数であれば、一方のnは0又は1であってもよい。一般式（3）及び（4）のn及び一般式（5）においてはnの合計は、一般式（1）及び（2）のmに対応する。

【0015】

一般式（3）～（5）において、Gとしては単結合又はメチレン基が好ましく、またQとしては単結合、酸素原子、メチレン基又はイソプロピリデン基が好ましく、より好ましくは単結合である。

【0016】

本発明の製造方法で得られる脂環式オキセタン化合物は、一般式（3）、（4）及び（5）で表される芳香族残基が核水素化されて脂肪族残基となったものである。この脂肪族残基は完全に核水素化されたものであってもよいし、一部のみが核水素化されたものであってもよいが、好ましくは50%以上、より好ましくは90%以上、更に好ましくは99%以上が核水素化されたものであることが望ましい。そして、一般式（4）及び（5）で表される芳香族残基が核水素化されて得られる脂環式オキセタン化合物は新規化合物でもある。

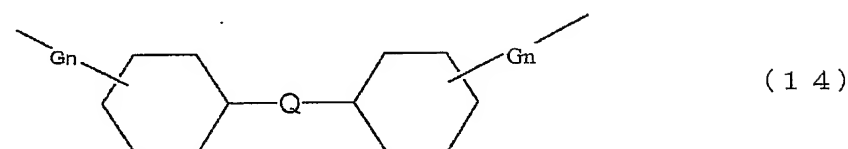
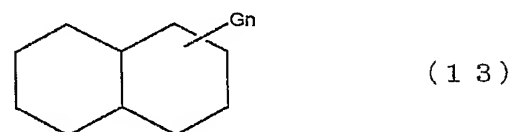
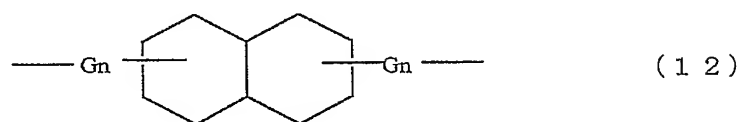
【0017】

次に、本発明の製造方法で得られる前記一般式（2）で表される脂環式オキセタン化合物

物の例を示す。一般式(2)において、Zが下記一般式(11)～(14)で表されるオキセタン化合物が好ましく例示される。

【0018】

【化6】



【0019】

一般式(11)～(14)中、n(式中にnが2つある場合は、その合計)は2～4の整数を示すが、一般式(12)及び(14)中のnは一方が0又は1であってもよい。また、G及びQは、一般式(3)、(4)及び(5)で説明したと同じ意味を有する。

【0020】

好ましい脂環式オキセタン化合物としては一般式(6)で表される脂環式オキセタン化合物がある。その他の好ましい脂環式オキセタン化合物を表1に示す。表1において、Rは一般式(2)のRを意味し、G及びQは一般式(11)～(14)のQ及びGを意味する。なお、Gの置換位置がn個ある場合は、これは一般式(11)～(14)のnに対応する。

【0021】

【表 1】

R	G	Gの置換位置	Q	一般式
Me	単結合	1, 4		11
Et	単結合	1, 4		11
Me	単結合	1, 3		11
Et	単結合	1, 3		11
Me	メチレン	1, 3		11
Et	メチレン	1, 3		11
Me	単結合	1, 4		13
Et	単結合	1, 4		13
Me	メチレン	1, 4		13
Et	メチレン	1, 4		13
Me	単結合	1, 5		12
Et	単結合	1, 5		12
Me	メチレン	1, 5		12
Et	メチレン	1, 5		12
Me	単結合	2, 6		12
Et	単結合	2, 6		12
Me	メチレン	2, 6		12
Et	メチレン	2, 6		12
Me	単結合	4, 4'	単結合	14
Et	単結合	4, 4'	単結合	14
Me	メチレン	4, 4'	メチレン	14
Et	メチレン	4, 4'	メチレン	14

【0022】

本発明の製造方法は、芳香族オキセタン化合物を核水素化することによって、脂環式オキセタン化合物を製造する方法である。核水素化は、公知の方法を採用することができるが、触媒の存在下に水素ガスで水素化する方法が有利である。この水素化反応に用いる触媒は、芳香環に対する水素化活性を有するものであれば特に問わないが、Ni、Co、Ru、Rh、Pd、Os、Ir及びPtからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属を含有するものであることが望ましい。これらは金属状態であっても、これらの酸化物のような化合物であっても、水素化活性を有するものであればよい。

【0023】

上記触媒は担体に担持したものを用いることができる。担体としては、例えば、シリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、チタニア、ジルコニア、各種ゼオライト、珪藻土等の結晶性又は非結晶性の金属酸化物又は複合酸化物、活性炭、グラファイト、カーボンブラック等の炭素質物質、及びこれらの二種以上の混合物等を挙げることができる。中でもシリカ、アルミナ、炭素質物質が好ましい。担持触媒の形状には特に制限はなく、粉末、ペレット状、繊維状等の任意の形態のものを使用することができる。

【0024】

上記の水素化反応は無溶媒でも進行するが、溶媒を用いることもできる。溶媒としては、水素化反応を阻害しないものであれば特に問わないが、原料及び反応生成物の溶解性の観点から、2-プロパノール、シクロヘキサノール等のアルコール系溶媒、テトラヒドロフラン (THF)、ジオキソラン等のエーテル系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコールエーテル系溶媒が好ましく用いられる。

【0025】

水素化反応における反応温度は50～250℃の範囲内で行われる。温度が高いほど反応（水素吸収）速度は速いが、一方で分解等の副反応の割合が増加する傾向にあるため、好ましくは80～200℃、特に好ましくは100～160℃の範囲内である。水素化反応における反応圧力は1MPa (Gauge) 以上で行われ、上限は特にない。装置費用や安全性等の観点からは、20MPa以下、好ましくは10MPa以下の圧力が推奨される。反応時間は部分核水素化を目的とする場合を除き、水素ガスの吸収が終わるまでとすることがよい。通常は1～20hrの範囲である。

【0026】

水素化反応終了後、触媒及び溶媒を分離し、更に必要により蒸留、再結晶等により精製して目的の脂環式オキセタン化合物を得る。

【発明の効果】

【0027】

本発明の製造方法によれば、脂環式オキセタン化合物を簡易に収率よく得ることができる。また、本発明の製造方法で得られる脂環式オキセタン化合物は、常温において高い反応性と適度な流動性を併せ持つという特長を有し、また、芳香環等の発色基を実質的に含まないため特に近紫外領域の光透過性に優れるとともに、主鎖中に脂環構造を有するため耐熱性に優れる硬化物を与える、新規なカチオン重合性モノマーとして有用である。更に、前記の硬化物は、靱性、密着性等に優れ、且つ硬化収縮が小さいという特長を有する。これらの理由から、本発明の製造方法で得られる脂環式オキセタン化合物はコーティング材料、接着材料、電子材料及び歯科材料等に有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下に記す純度とは、特に記載のない限りガスクロマトグラフィー分析による面積百分率の値である。また、圧力はゲージ圧である。

【実施例1】

【0029】

内容積200mlの電磁攪拌式オートクレーブに、4,4'-ビス〔(3-エチル-オキセタン-3-イル)メトキシメチル〕ビフェニル（宇部興産製 ETERNACOLL OXBP、（純度94.6%）に反応阻害物質除去のための前処理を施したもの）40g、溶媒として酢酸エチル60g、5% Ru-カーボン担持触媒（エヌ・イー ケムキャット製、粉末）0.2gを入れ、密閉後、オートクレーブ内を窒素ガスで3回、水素ガスで3回置換し、水素ガスで6MPaまで昇圧した。攪拌を行いながら昇温し、内温140℃、内圧6MPaを保ちながら水素化反応を行い、水素吸収が認められなくなってから1時間後に攪拌を停止した。昇温開始から反応停止までに要した時間は約6時間であった。冷却後、反応液を抜き出し、ガ

スクロマトグラフィーで分析したところ、得られた化合物の純度は 87.3%、うち、トランス-トランス体 45.8%、トランス-シス体 35.1%、シス-シス体 6.4% であった。触媒を濾別後、溶媒及び分解副生物を減圧加熱下で溜去し、純度 94.7% の無色透明な粘稠液体を得た。この粘稠液体の粘度 (25℃) は 1.4 Pa・s であった。各種機器分析の結果を以下に示す。

【0030】

FD-MS: 422 (分子量)。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 溶媒、TMS 基準 (0 ppm)) : δ (ppm) ; 0.88 (t, $J=7.4\text{ Hz}$, 6H, CH_3-CH_2)、1.3~1.9 (m, 20H, CH_2 & CH (シクロヘキサン環))、1.74 (q, $J=7.6\text{ Hz}$, 4H, CH_3-CH_2)、3.23~3.38 (d (4種), $J=6.3\sim7.1\text{ Hz}$, 4H, CH_3-CH_2)、3.50 & 3.52 (s & s, 4H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$ (H_2-C))、4.38 (d, $J=5.9\text{ Hz}$, 4H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$ (オキセタン環))、4.45 & 4.46 (d & d, $J=5.9\text{ \& } 5.6\text{ Hz}$, 4H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$ (オキセタン環))。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 溶媒、溶媒基準 (77 ppm)) : δ (ppm) ; 8.2 (CH_3-CH_2)、25.7~26.2 (CH_2 (シクロヘキサン環))、26.4 & 26.8 (CH_3-CH_2)、(CH_2 (シクロヘキサン環))、29.5~30.2 (CH_2 (シクロヘキサン環))、34.6~41.6 (CH (シクロヘキサン環))、43.5 (C)、73.6 ($\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$ (オキセタン環))、74.3 & 74.6 (シクロヘキシル- CH_2-O)、78.6 ($\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$ (オキセタン環))。FT-IR (キャストフィルム法) : 829、981 cm^{-1} (環状エーテル)、1110 cm^{-1} (鎖状エーテル)。なお、図1に $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを、図2に $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルを、また図3にFT-IRスペクトルを示す。

【0031】

以上の分析結果より、得られた化合物は、一般式 (6) において R がエチル基である 4,4'-ビス [(3-エチルオキセタン-3-イル) メトキシメチル] ビシクロヘキシルであると同定された。

【実施例 2】**【0032】**

5% Ru-アルミナ担持触媒 (エヌ・イー ケムキャット製、粉末) を用いた以外は実施例 1 と同様に反応を行った。昇温開始から反応停止までに要した時間は約 6 時間であった。反応液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、得られた化合物の純度は 88.1%、うち、トランス-トランス体 44.6%、トランス-シス体 36.5%、シス-シス体 7.0% であった。

【図面の簡単な説明】**【0033】**

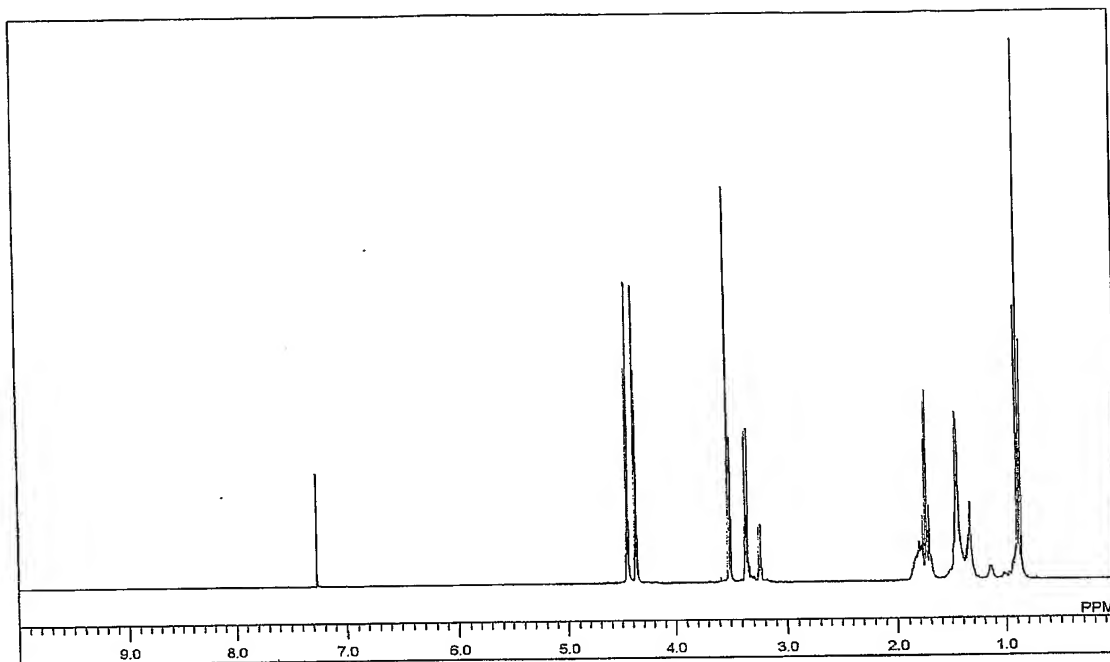
【図 1】 実施例 1 で得られた化合物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

【図 2】 実施例 1 で得られた化合物の $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトル

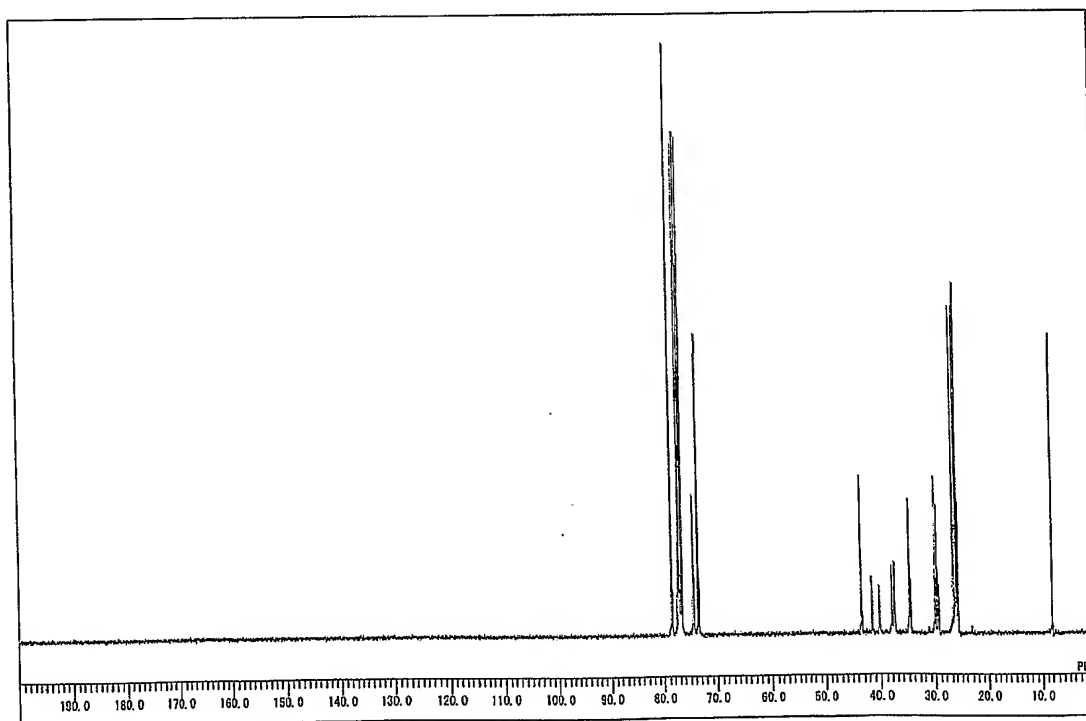
【図 3】 実施例 1 で得られた化合物の FT-IR スペクトル

【書類名】 図面

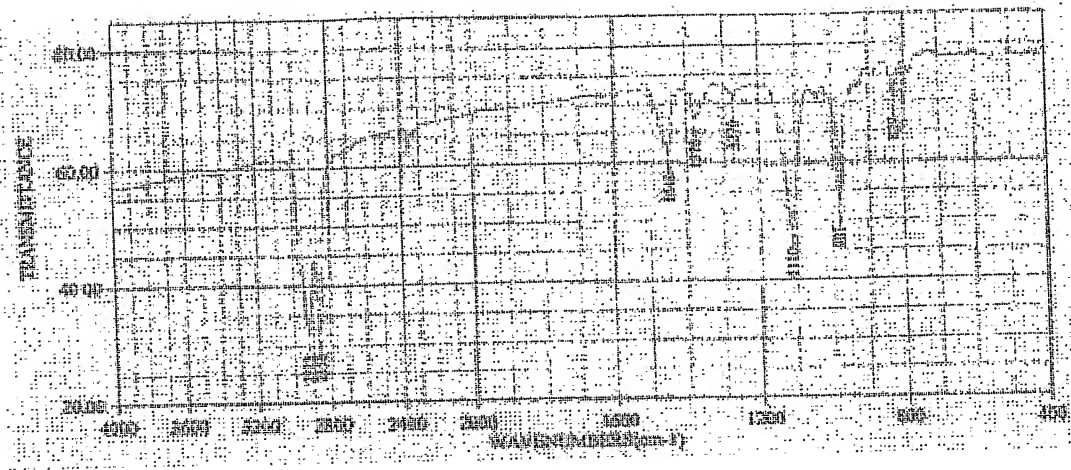
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 オキセタン環を有する新規脂環式オキセタン化合物を容易に得ることができる製造方法を提供する。この製造方法で得られる脂環式オキセタン化合物は、近紫外領域の光透過性に優れ、カチオン重合性モノマーとして有用である。

【解決手段】 4,4'-ビス [(3-エチル-オキセタン-3-イル) メトキシメチル] ビフェニルのような芳香族オキセタン化合物を、水素化触媒の存在下、水素加圧下において核水素化して4,4'-ビス [(3-エチル-オキセタン-3-イル) メトキシメチル] ビシクロヘキシルのような脂環式オキセタン化合物を得る。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 4 6 4 2 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 6 4 4]

1. 変更年月日

1 9 9 9 年 8 月 1 7 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都品川区西五反田七丁目 2 1 番 1 1 号

氏 名

新日鐵化学株式会社